

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-160330

(P2003-160330A)

(43) 公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 1 F 7/02

識別記号

F I

C 0 1 F 7/02

データベース(参考)

G 4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-12069(P2002-12069)  
(22) 出願日 平成14年1月21日(2002.1.21)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-278203(P2001-278203)  
(32) 優先日 平成13年9月13日(2001.9.13)  
(33) 優先権主張国 日本(JP)  
特許法第30条第1項適用申請有り 2001年3月21日~23日 社団法人日本セラミックス協会主催の「2001年年会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000006895  
矢崎総業株式会社  
東京都港区三田1丁目4番28号  
(72) 発明者 加藤 孝幸  
静岡県裾野市御宿1500番地 矢崎部品株式会社内  
(72) 発明者 江頭 誠  
長崎県長崎市文教町1-14 長崎大学内  
(72) 発明者 清水 康博  
長崎県長崎市文教町1-14 長崎大学内  
(74) 代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

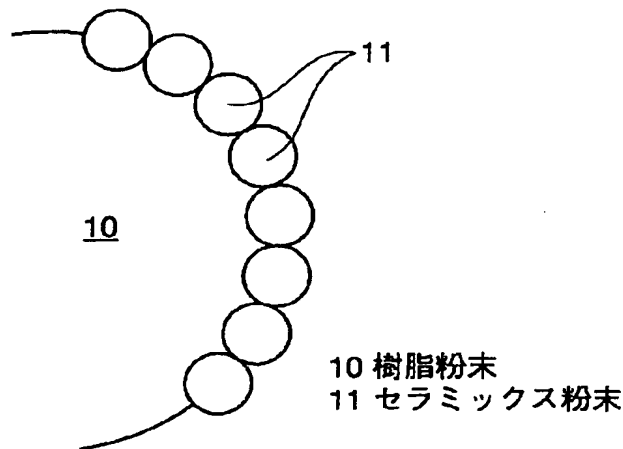
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナ中空粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミナ粉末同士の結合力が強く、均質で強固な多孔質殻層を形成でき、かつ真球に近く、特に今後需要が高まることが予想される粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の微細なアルミナ中空粒子にも適した製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミナ粉末11同士が結合して多孔質殻層を形成して中空構造をなすアルミナ中空粒子の製造方法において、樹脂粉末10と、樹脂粉末10よりも小径のアルミナ粉末11とを圧接させながら混合し、アルミナ粉末11がその一部を埋込んだ状態で樹脂粉末10の表面を被覆してなる前駆体を形成し、次いで前駆体を焼成して樹脂粉末10を消失させるとともに、アルミナ粉末11同士を結合させることを特徴とするアルミナ中空粒子の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミナ粉末同士が結合して多孔質殻層を形成して中空構造をなすアルミナ中空粒子の製造方法において、

樹脂粉末と、樹脂粉末よりも小径のアルミナ粉末とを圧接させながら混合し、アルミナ粉末がその一部を埋込んだ状態で樹脂粉末の表面を被覆してなる前駆体を形成し、次いで前駆体を焼成して樹脂粉末を焼失させるとともに、アルミナ粉末同士を焼結させることを特徴とするアルミナ中空粒子の製造方法。

【請求項 2】 アルミナ粉末と、アルミナ粉末よりも小径のシリカ粉末との混合物を、樹脂粉末と圧接させることを特徴とする請求項 1 記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

【請求項 3】 アルミナ粉末とシリカ粉末との混合物において、シリカ粉末が 5 0 重量%未満であることを特徴とする請求項 2 記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

【請求項 4】 樹脂粉末として、粒径 2 0  $\mu\text{m}$  以下に分級されたポリメチルメタクリレート粉末を使用することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

【請求項 5】 前駆体を 7 0 0 ～ 8 0 0  $^{\circ}\text{C}$  にて処理した後、アルミナの焼成温度にて焼結することを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載のアルミナ中空粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミナ粉末同士が結合して多孔質殻層を形成して中空構造をなすアルミナ中空粒子の製造方法に関し、特にアルミナ粉末同士の結合強度が高く、かつ真球状を呈するアルミナ中空粒子を得るための方法に関する。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】例えば、材料の軽量化や強度の増強等を目的として、金属等の母材にアルミナ粒子を分散させた複合材料が広く使用されている。また、今日では、さらなる軽量化のために、アルミナ粉末同士が結合して略球状の多孔質殻層を形成し、内部を中空としたアルミナ中空粒子も使用されるようになってきている。

【0 0 0 3】このアルミナ中空粒子は、芯材となる大径の樹脂粉末の全面を、樹脂粉末よりも小径のアルミナ粉末からなる粉末層で被覆した前駆体を形成し、前駆体から樹脂粉末を除去するとともに、アルミナ粉末同士が結合した多孔質殻層を形成して製造するのが一般的である。例えば、特開平 1 0 - 2 5 8 2 2 3 号公報には、吸水膨潤した高吸水性ポリマー粉末と、アルミナ粉末とを接触させて高吸水性ポリマー粉末の全表面にアルミナ粉末による粉末層を形成して前駆体とし、この前駆体を高温乾燥あるいは焼成することにより高吸水性ポリマーを除去して中空構造とするアルミナ中空粒子の製造する方

法が記載されている。

## 【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の製造方法では、図 8 に模式的に示すように、前駆体は、樹脂粉末 1 0 の表面にアルミナ粉末 1 1 が付着しているだけであるため、高温乾燥や焼成の際に、アルミナ粉末 1 1 が樹脂粉末 1 0 から容易に剥がれ落ち、粉末層を均一に保持し難いという問題がある。しかも、高温乾燥や焼成により樹脂粉末 1 0 が熱膨張したり、気化したりするため、アルミナ粉末 1 1 が外方に向かう圧力を受けて粉末層が崩壊し易くなる。このようなアルミナ粉末 1 1 の剥離や粉末層の崩壊の結果、均質な多孔質殻層が形成されず、アルミナ中空粒子の生産性を高める上で大きな障害となっている。

【0 0 0 5】また、今日では、軽量化をさらに進めるために、粒径が 2 0  $\mu\text{m}$  以下という微細なアルミナ中空粒子への要望も高くなってきており、そのためにはサブミクロンオーダーのアルミナ微粉末の使用が余儀なくされる。しかし、このようなアルミナ微粉末による均一な粉末層を維持し、良好な多孔質殻層を形成するのは、さらに困難を極める。

【0 0 0 6】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、アルミナ粉末同士の結合力が強く、均質で強固な多孔質殻層を形成でき、かつ真球に近く、特に今後需要が高まることが予想される粒径 2 0  $\mu\text{m}$  以下の微細なアルミナ中空粒子にも適した製造方法を提供することを目的とする。

## 【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、アルミナ粉末同士が結合して多孔質殻層を形成して中空構造をなすアルミナ中空粒子の製造方法において、樹脂粉末と、樹脂粉末よりも小径のアルミナ粉末とを圧接させながら混合し、アルミナ粉末がその一部を埋込んだ状態で樹脂粉末の表面を被覆してなる前駆体を形成し、次いで前駆体を焼成して樹脂粉末を焼失させるとともに、アルミナ粉末同士を焼結させることを特徴とするアルミナ中空粒子の製造方法を提供する。

## 【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明する。

【0 0 0 9】本発明のアルミナ中空粒子の製造方法では、まず、樹脂粉末と、アルミナ粉末とを、両者が互いに押し合うようにして、即ち圧接させながら混合する。この圧接混合により、図 1 に模式的に示すように、樹脂粉末 1 0 の表面を、アルミナ粉末 1 1 がその一部を埋込んだ状態で被覆した前駆体を得られる。このような被覆状態をとることにより、その後の焼成の際にアルミナ粉末 1 1 が剥れ落ちることがなく、被覆状態を良好に維持したままアルミナ粉末同士が結合し、アルミナ粉末 1 1 からなる均質で強固な多孔質殻層を形成することができ

10

20

30

40

50

る。

【0010】上記圧接混合を実施するための装置としては、例えば図2に模式的に示す装置を例示することができる。この圧接混合装置1は、回転自在でドラム状を呈するチャンバ2の中心軸に、インナー3とスクレーパー4とを所定距離おいて配設して概略構成されている。インナー3は、混合粉体5の取り入れ及び送り出しを円滑に行えるように、チャンバ3の内壁と対向する側の面が断面略半円状を呈しており、またチャンバ2の内壁との間で僅かな隙間を形成している。また、このような構成の圧接混合装置1として、例えばメカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン(株)製AM-15F）が知られている。

【0011】圧接混合に際して、先ず、チャンバ2に樹脂粉末10とアルミナ粉末11との混合粉末5を投入し、チャンバ2を高速で矢印方向に回転させる。この回転に伴い、遠心力により混合粉末5はチャンバ2の内壁に押し付けられる。次いで、混合粉末5がインナー3とチャンバ2の内壁との隙間を通過する際に、剪断力により樹脂粉末10とアルミナ粉末11とが相互に押し付け合い、アルミナ粉末11の一部が樹脂粉末10の表面に埋め込まれる。そして、インナー3を通過した混合粉末5はスクレーパー4により削り取られ、同様のプロセスが繰り返し行われ、最終的に、図1に示したように、樹脂粉末10の全表面を覆うようにアルミナ粉末11の一部が埋め込まれる。このときのアルミナ粉末11の樹脂粉末10への埋込量としては、高温乾燥や焼成の際の剥離防止をより確実にするために粉末体積の50～80％程度が好ましく、処理時間やチャンバ2の内壁とインナー3との隙間を適宜調整する。

【0012】尚、圧接混合に際してチャンバ2を加熱してもよい。加熱により樹脂粉末10が軟化し、アルミナ粉末11が埋込み易くなる。但し、インナー3による押圧作用により若干発熱するため、特に時間の短縮等の必要がない場合には、常温で行うことができる。

【0013】また、樹脂粉末10とアルミナ粉末11との混合比は特に制限されるものではなく、それぞれの粒径にもよるが、例えば樹脂粉末10とアルミナ粉末11とを重量比で等量ずつ投入すればよい。

【0014】次いで、得られた前駆体を焼成して、樹脂粉末10をガス化して消失させるとともに、アルミナ粉末11同士を結合させる。焼成条件は、樹脂粉末10が完全に消失させるのに十分な温度、時間を、樹脂の種類に応じて適宜設定する。

【0015】上記の前駆体の焼成工程において、前駆体を電気炉等に入れ、室温から徐々に昇温してガス化及び焼成する温度プロセスを採用してもよいし、樹脂粉末10が完全にガス化する温度に加熱された電気炉に前駆体を入れて処理した後、アルミナ粉末11同士が結合する温度に昇温する温度プロセスを採用してもよい。特に、

後者の温度プロセスを採用することにより、樹脂粉末11が瞬時にガス化して消失するため、より真球に近いアルミナ中空粒子が得られる。また、後者の温度プロセスにおける前駆体の処理温度は、樹脂粉末10の種類にもよるが、700～800℃が適当である。

【0016】上記焼成により本発明のアルミナ中空粒子が得られるが、焼成に際してアルミナ粉末11が樹脂粉末10から剥がれ落ちることがないことから、均質で強固な多孔質殻層が形成される。

【0017】尚、本発明において、樹脂粉末10の種類には制限がないが、アルミナ粉末11を埋め込むことができるように、軟質の樹脂であることが好ましい。例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる粉末を好適に使用することができる。中でも、図3に示差熱分析の結果を示すように、ポリメチルメタクリレート（PMMA）はポリスチレン（PS）やポリエチレン（PE）に比べて、より低温側で急激に分解して約350℃で略完全に残存物も無くなるため好ましい。このポリメチルメタクリレート粉末を使用することにより、後述される実施例にも示すように、より真球に近いアルミナ中空粒子が得られる。

【0018】また、樹脂粉末10の粒径は、目的とするアルミナ中空粒子の粒径に応じて適宜選択される。本発明においては、粒径20μm以下のアルミナ中空粒子を生成することを目的の一つとしており、その際に樹脂粉末10として粒径20μm以下に分級されたものを使用する。

【0019】更に、アルミナ粉末11と、アルミナ粉末11よりも小径のシリカ粉末とを混合し、上記の樹脂粉末10との圧接混合を行うことが好ましい。それにより、樹脂粉末10との圧接混合の際に、大径のアルミナ粉末11の隙間に小径のシリカ粉末が入り込み、より緻密な多孔質殻層を形成することができる。尚、シリカ粉末の量は、アルミナ粉末11とシリカ粉末との混合物において50重量%未満であり、生成アルミナ中空粒子の強度の点からは3～20重量%の範囲とすることが好ましい。

【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

【0021】（実施例1）メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン(株)製AM-15F；図2参照）

に、平均粒径20μmに分級されたポリメチルメタクリレート粉末、平均粒径0.2μmに分級されたアルミナ粉末及び平均粒径0.011μmに分級されたシリカ粉末を表1に示す配合にて投入し、チャンバを2500rpmで、30分間回転させ、前駆体を得た。尚、インナーとチャンバとの隙間を1mmとした。

【0022】

【表1】

表 1

	配合比 (重量%)		
	アルミナ粉末のみ	シリカ粉末 5%配合	シリカ粉末 10%配合
ポリメチルメタクリレート粉末	50.0	48.7	47.5
アルミナ粉末	50.0	48.7	47.5
シリカ粉末	0.0	2.6	5.0

【0023】そして、得られた前駆体を電気炉に入れ、空气中で、先ず250～400℃の温度範囲にて0.1℃/分の昇温速度で加熱してポリメチルメタクリレートをガス化させ、引き続き400～1600℃まで約5℃/分の昇温速度で昇温した後、1600℃にて3時間保持して焼成し、次いで5℃/分の降温速度で室温まで冷却した。

【0024】電気炉から取り出した直後の状態を撮影した電子顕微鏡写真を図4に示す。同図(a)はアルミナ粉末のみ、(b)はシリカ粉末を5重量%配合した場合、(c)はシリカ粉末を10重量%配合した場合であるが、シリカ粉末を配合した(b)及び(c)では、アルミナ中空粒子が球形を良好に維持し、またアルミナ中空粒子同士の凝着も少なくなっている。

【0025】また、図5(a)にシリカ粉末5重量%配合のアルミナ中空粒子の表面を、同図(b)にその断面をそれぞれ撮影した電子顕微鏡写真を示すが、ほぼ完全な球状で、かつ厚肉で均質な多孔質殻層からなる中空体であることがわかる。

【0026】また、得られた各アルミナ中空粒子の粒径を測定し、その粒度累積分布を求めた結果を図6に示す。比較のために、使用したポリメチルメタクリレート粉末の粒度累積分布曲線を併記したが、各アルミナ中空粒子の粒度累積分布曲線は何れもポリメチルメタクリレート粉末の粒度累積分布曲線を大径側に平行移動させた形を採っており、このことから、用いる樹脂粉末の粒径により生成アルミナ中空粒子の粒径を制御できることがわかる。更に、シリカ粉末を配合することにより、大径粒子が減り、粒径の揃ったアルミナ中空粒子が得られることがわかる。

【0027】(実施例2)メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン(株)製AM-15F;図2参照)に、平均粒径10μmに分級されたポリメチルメタクリレート粉末とともに、平均粒径0.2μmに分級されたアルミナ粉末と平均粒径0.011μmに分級されたシリカ粉末との混合物(シリカ粉末5重量%)を投入し、チャンバを1000rpmで、30分間回転させ、前駆体を得た。尚、インナーとチャンバとの隙間を1mmとした。

【0028】得られた前駆体を、先ず700℃に加熱された電気炉に入れて瞬時にポリメチルメタクリレートをガス化させた後、引き続き約5℃/分の昇温速度で1600℃に昇温し、1600℃にて3時間保持して焼成

し、次いで5℃/分の降温速度で室温まで冷却した。

【0029】電気炉から取り出した直後の状態を撮影した電子顕微鏡写真を図7に示す。同図(a)は表面を、同図(b)は断面をそれぞれ示すが、実施例1のアルミナ中空粒子(図5参照)に比べてもより真球に近く、かつ厚肉で均質な多孔質殻層からなる中空体であることがわかる。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、アルミナ粉末同士の結合力が強く、均質で強固な多孔質殻層を有し、真球に近いセラミック中空粒子を製造することができる。また、本発明の製造方法は、今後需要が高まることが予想される粒径20μm以下の微細なアルミナ中空粒子の製造にも適する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルミナ中空粒子の製造方法を説明するための図であり、樹脂粉末とアルミナ粉末とからなる前駆体を模式的に示した図である。

【図2】本発明のアルミナ中空粒子の製造方法に使用される好適な製造装置の構成を説明する模式図である。

【図3】本発明で使用可能な樹脂粉末の示差熱分析結果を示す図である。

【図4】実施例1で得られたアルミナ中空粒子の焼結直後の状態を撮影した電子顕微鏡写真であり、(a)はアルミナ粉末のみ、(b)はシリカ粉末5重量%配合、(c)はシリカ粉末10重量%配合した場合を示す。

【図5】実施例1で得られたアルミナ中空粒子(5重量%シリカ配合)単体の表面(a)及び断面(b)を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例1で得られた各アルミナ中空粒子の粒度累積分布を示すグラフである。

【図7】実施例2で得られたアルミナ中空粒子(5重量%シリカ配合)単体の表面(a)及び断面(b)を撮影した電子顕微鏡写真である。

【図8】従来のアルミナ中空粒子の製造方法を説明するための図であり、樹脂粉末とアルミナ粉末とからなる前駆体を模式的に示した図である。

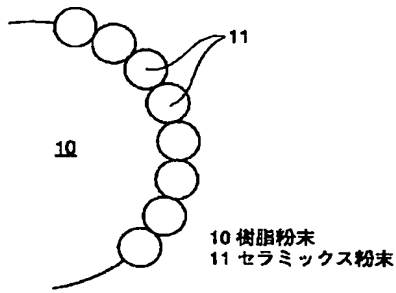
【符号の説明】

- 1 圧接混合装置
- 2 チャンバ
- 3 インナー
- 4 スクレーパー
- 5 混合粉末

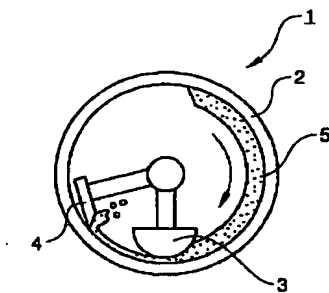
10 樹脂粉末

11 アルミナ粉末

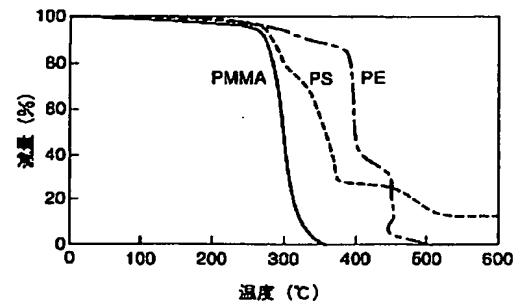
【図1】



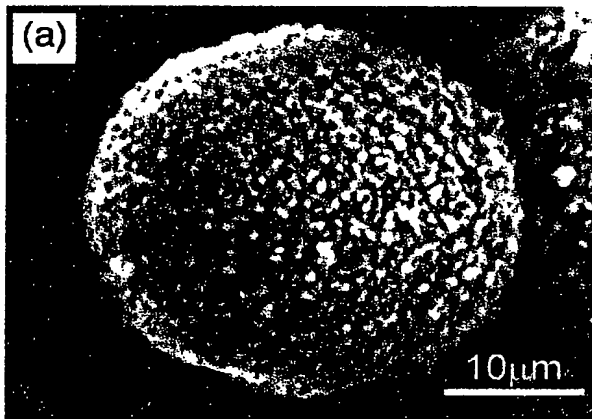
【図2】



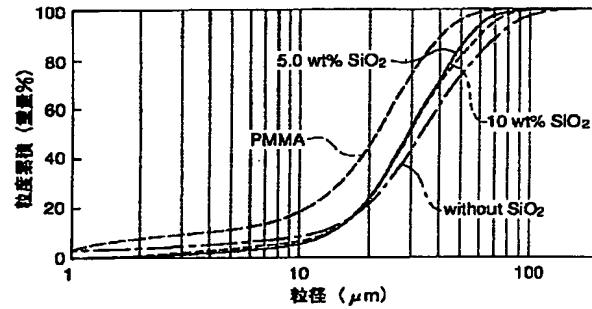
【図3】



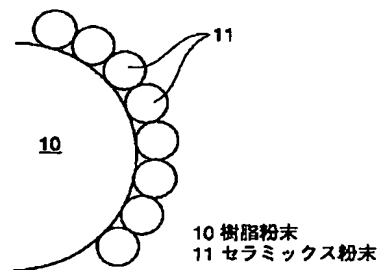
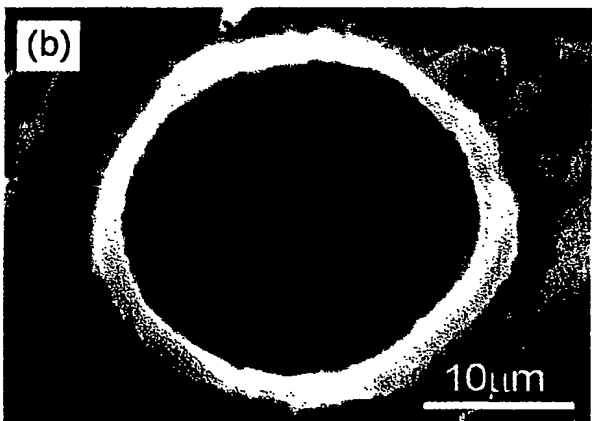
【図5】



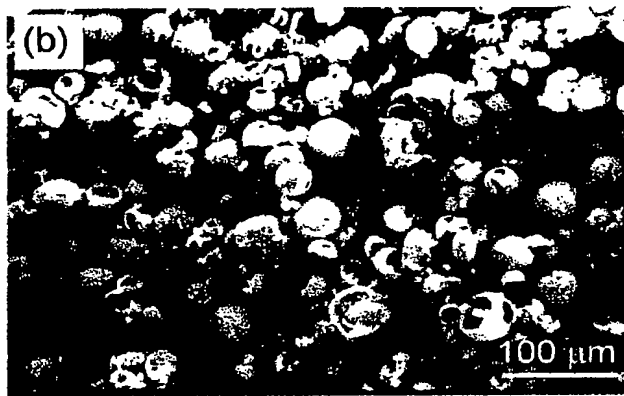
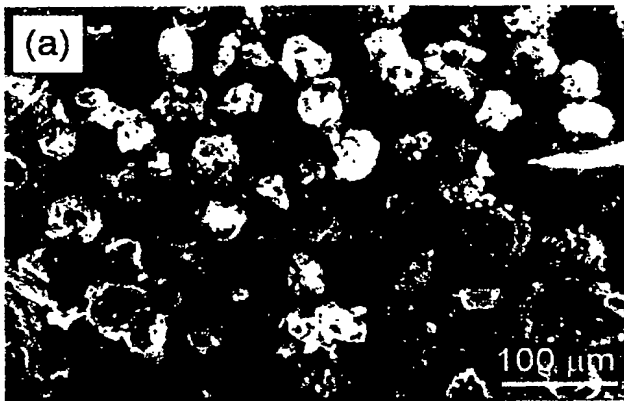
【図6】



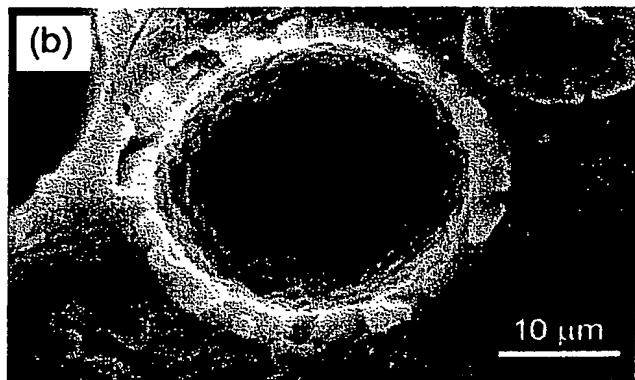
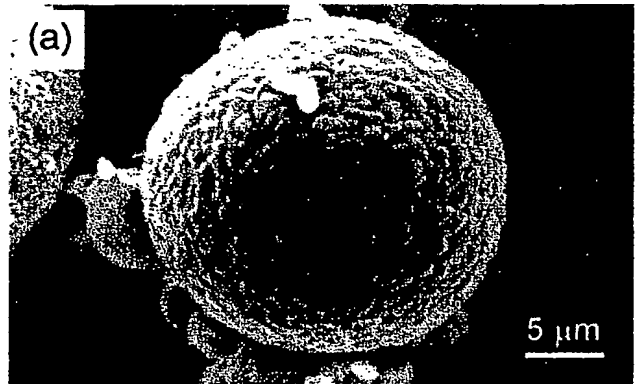
【図8】



【図4】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 兵頭 健生  
長崎県長崎市文教町1-14 長崎大学内

Fターム(参考) 4G076 AA02 AB02 AC07 CA03 CA06